

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-31416

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/38  
10/30

識別記号

A  
Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平6-186375

(22) 出願日

平成6年(1994)7月15日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 新山 克彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 近野 義人

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 前田 礼造

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

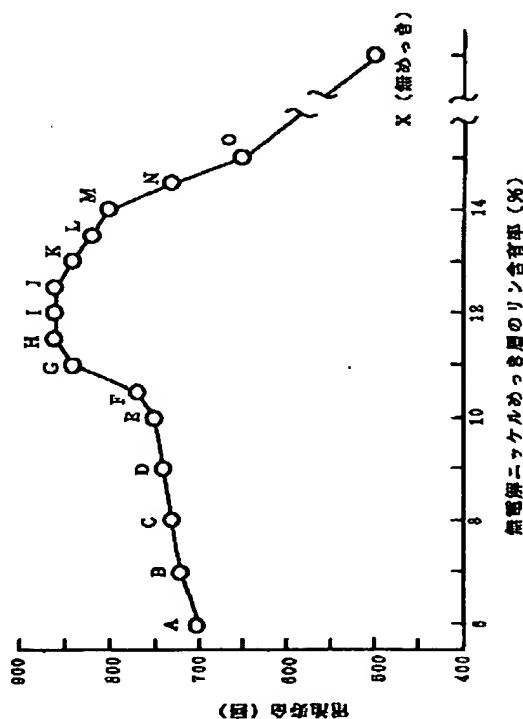
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属-水素化合物アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極及び金属-水素化合物アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金粒子

(57) 【要約】

【構成】無電解ニッケルめっき層を粒子表面に形成した水素吸蔵合金を電極材料として使用した水素吸蔵合金電極であって、前記無電解ニッケルめっき層がリンを11～14重量%含有している。

【効果】特定量のリンを含有したニッケルめっき層が水素吸蔵合金の粒子表面に形成されているので、充放電サイクルを繰り返しても水素吸蔵合金が酸化劣化しにくく、またこのニッケルめっき層はリン含有率の高い結晶性の低いポーラスな皮膜であるので、充放電反応が阻害されにくく、過充電しても電池内圧が上昇しにくい。したがって、本発明電極を金属-水素化合物アルカリ蓄電池の負極として使用することにより、電池寿命が長く、電池内圧が上昇しにくく、しかも活性化処理を短時間で終わることができる金属-水素化合物アルカリ蓄電池を得ることが可能になる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】無電解ニッケルめっき層を粒子表面に形成した水素吸蔵合金を電極材料として使用した水素吸蔵合金電極であって、前記無電解ニッケルめっき層がリンを11～14重量%含有していることを特徴とする金属-水素化物アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極。

【請求項2】リンを11～14重量%含有したニッケルめっき層が粒子表面に形成された金属-水素化物アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属-水素化物アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、水素吸蔵合金電極を負極として使用した金属-水素化物アルカリ蓄電池が、ニッケル-カドミウム蓄電池、鉛蓄電池等の従前の蓄電池と比べて、軽量で、高容量化の可能性があるのであるなどの理由から、注目されている。

【0003】而して、水素吸蔵合金電極用の水素吸蔵合金として、 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{LaNi}_4\text{Co}$ 、 $\text{LaNi}_4\text{Cu}$ 、 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}$ などの他、これらの合金中のLaをMm（ミッシュメタル）で置換したものなど、種々の希土類系水素吸蔵合金が提案されている。

【0004】しかしながら、これらの水素吸蔵合金をそのまま電極材料として使用した金属-水素化物アルカリ蓄電池には、水素吸蔵合金の耐食性が良くないことに起因して充放電サイクルを繰り返すうちに水素吸蔵合金の表面が酸化劣化するので、電池寿命が極めて短いという問題があった。

【0005】水素吸蔵合金の酸化劣化を防止して電池寿命の長期化を図るべく、水素吸蔵合金の表面を無電解ニッケルめっき皮膜（めっき皮膜中のリン含有率：8重量%）で被覆することが先に提案されている（特開昭61-163569号公報）。

【0006】しかしながら、このようなリン含有率の低い無電解ニッケルめっき皮膜で水素吸蔵合金の粒子表面を被覆すると、このめっき皮膜が結晶性が高いアンポーラスな緻密な皮膜であることから、活性化処理の際に割れが生じにくくなり活性化処理に長時間を要するようになる。また、このように水素吸蔵合金の粒子表面を緻密なニッケル皮膜で被覆すると、過充電時に発生する酸素ガスの吸収が遅くなるため、電池内圧が上昇する。さらに、発生した酸素ガスにより水素吸蔵合金が酸化されるので、電池寿命もさほど長くならない。

【0007】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、電池寿命が長く、電池内圧が上昇しにくく、しかも活性化処理を短時間で終えることが可能なアルカリ蓄電池を得るための水素吸蔵合金電極を提供するにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る金属-水素化物アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極（以下、「本発明電極」と称する。）は、無電解ニッケルめっき層を粒子表面に形成した水素吸蔵合金を電極材料として使用した水素吸蔵合金電極であって、前記無電解ニッケルめっき層がリンを11～14重量%含有するものである。また、本発明に係る金属-水素化物アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金粒子は、リンを11～14重量%含有したニッケルめっき層が粒子表面に形成されたものである。

【0009】本発明における無電解ニッケルめっき層のリン含有率が11～14重量%に規制されるのは、次の理由によるものである。すなわち、リン含有率が11重量%未満の場合は、めっき皮膜の結晶性が高過ぎて、アンポーラスな緻密な皮膜となるため、初期の活性化に長時間を要する。したがって、装飾めっきとしては一般的であるリン含有率8～10重量%程度の無電解ニッケルめっき層を形成したものは、本発明から除外される。一方、リン含有率が14重量%を越えた場合は、めっき皮膜が脆くなり水素吸蔵合金から剥離し易くなるため、無電解ニッケルめっきしたことによる水素吸蔵合金の酸化劣化防止の効果が低下する。

【0010】無電解ニッケルめっきは、例えば次亜リン酸ナトリウムを還元剤として使用する従来公知の無電解ニッケルめっき浴を用いて行うことができるが、本発明における如くリン含有率のかなり高い無電解ニッケルめっき層を水素吸蔵合金の粒子表面に形成するためには、通常の無電解ニッケルめっきに比べて、めっき浴に添加する次亜リン酸ナトリウムの量を多くする必要がある。

## 【0011】

【作用】特定量のリンを含有したニッケルめっき層が水素吸蔵合金の粒子表面に形成されているので、充放電サイクルを繰り返しても水素吸蔵合金が酸化劣化しにくい。また、上記ニッケルめっき層は、通常の無電解ニッケルめっきに比べてリン含有率が11～14重量%と高い、すなわち結晶性の低いポーラスな皮膜であるので、ガス吸収特性に優れるとともに、電解液と水素吸蔵合金との反応（充放電反応）が阻害されにくい。このため、活性化処理を短時間で終えることが可能になるとともに、過充電時に電池内圧が上昇しにくくなる。

## 【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0013】〔水素吸蔵合金電極の作製〕水素吸蔵合金（ $\text{MmNi}_{3.2}\text{Co}_{1.0}\text{Al}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}$ ）に表1に示すめっき浴を用いて無電解ニッケルめっきし、粒子表面にリン含有率の異なる無電解ニッケルめっき層を形成し

10

20

30

40

50

た15種の水素吸蔵合金を作製した。表2に、各水素吸蔵合金の無電解ニッケルめっき層のリン含有率を示す。リン含有率はICP (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry ; 誘導結合プラズマ発光分光分析法) により定量したものである。

【0014】

【表1】

めっき浴組成			
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20	g/l	
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30	g/l	
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (表2)	5~60	g/l	
酢酸鉛三水合物	1	mg/l	
リンゴ酸	20	g/l	
pH ( $\text{NH}_4\text{OH}$ にて調整)	6		
(浴温: 85°C)			

10

\*

試験電池	リン含有率 (重量%)	1サイクル目の 容量 (mAh)	電池寿命 (回)	ICで120%充電後の 内圧 (気圧)
A	6	330	700	9.5
B	7	380	720	9.0
C	8	400	730	8.5
D	9	440	750	8.0
E	10	480	770	7.5
F	10.5	510	790	7.0
G	11	630	840	5.5
H	11.5	640	860	5.0
I	12	660	860	4.5
J	12.5	660	860	4.0
K	13	660	840	5.0
L	13.5	655	820	6.0
M	14	650	800	6.5
N	14.5	610	750	8.0
O	15	600	680	9.0
X	—	600	500	10

【0016】次いで、上記の各水素吸蔵合金100重量部に、結着剤としてのPEO (ポリエチレンオキシド) 1.0重量部と少量の水を加え、均一に混合してペーストを調製し、このペーストをニッケルめっきしたパンチングメタル (集電体) の両面に均一に塗布し、乾燥し、圧延して、水素吸蔵合金電極を作製した。

【0017】〔ニッケル-水素化合物アルカリ蓄電池の組立〕負極としての上記水素吸蔵合金電極と、正極としての公知の焼結式ニッケル極とを、耐アルカリ性のセパレータを介して巻回して渦巻電極体を作製し、この渦巻電極体を電池缶内に挿入し、30重量%水酸化カリウム水溶液を電池缶内に注液し、封口して、容量1000mAhの円筒密閉型のニッケル-水素化合物アルカリ蓄電池A~Oを組み立てた。また、比較のために、別途、無電解※50

\*【0015】

【表2】

※ニッケルめっきしなかった水素吸蔵合金を用いて同様にニッケル-水素化合物アルカリ蓄電池Xを組み立てた。

【0018】〔充放電サイクル試験〕各ニッケル-水素化合物アルカリ蓄電池を0.1Cで15時間充電した後、0.1Cで電池電圧が1Vになるまで放電して、それぞれの放電容量を測定した。結果を先の表2及び図1に示す。図1は、各蓄電池の電池組立直後の充放電サイクル、すなわち1サイクル目の放電容量を、縦軸に1サイクル目の放電容量 (mAh) をとり、また横軸に各蓄電池に使用した水素吸蔵合金の無電解ニッケルめっき層のリン含有率 (%) をとって示したグラフである。

【0019】表2及び図1に示すように、無電解ニッケルめっき層のリン含有率が11~14重量%の場合は、電池組立直後の放電容量が630~660mAhと大き

いが、リン含有率がこの範囲を外れると、同放電容量が小さくなっている。リン含有率が11重量%未満と低い場合に放電容量が小さくなっているのは、結晶性の高い緻密な無電解ニッケル皮膜が水素吸蔵合金の粒子表面を被覆するように形成されたため、水素吸蔵合金と電解液との接触が不十分となり円滑な充放電反応が行われなかったからである。

【0020】次いで、各ニッケル-水素化合物アルカリ蓄電池を、上記と同じ条件でさらに10回充放電して、負極の活性化を行った。

【0021】活性化処理後のこれらの各ニッケル-水素化合物アルカリ蓄電池について、1Cで1.2時間充電した後、1Cで1Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各蓄電池の電池寿命を調べた。電池寿命は、1C充放電での1サイクル目の容量の60%以下に容量が低下した時点その蓄電池の寿命と判断して、それまでのサイクル数(回)で評価した。結果を先の表2及び図2に示す。図2は、各蓄電池の電池寿命を、縦軸に電池寿命(回)をとり、また横軸に各蓄電池に使用した水素吸蔵合金の無電解ニッケルめっき層のリン含有率(%)をとって示したグラフである。

【0022】表2及び図2に示すように、無電解ニッケルめっき層のリン含有率が11~14重量%の場合は、電池寿命が800~860回と長い。リン含有率がこの範囲を外れると、電池寿命が短くなっているのは、水素吸蔵合金と電解液との接触が不十分となり円滑な充放電反応が行われなかったために、正極から多量の酸素ガスが発生し、水素吸蔵合金がこの酸素ガスと反応して酸化劣化したからである。また、リン含有率が14重量%を超えて高い場合に電池寿命が短くなっているのは、無電解ニッケルめっき皮膜の一部が水素吸蔵合金から剥離し、水素吸蔵合金の耐食性が低下したからである。

【0023】〔過充電時の電池内圧試験〕各ニッケル-水素化合物アルカリ蓄電池を1Cで120%充電して、各蓄電池の電池内圧を測定した。結果を先の表2及び図3に示す。図3は、1Cで120%充電した後の各蓄電池

の電池内圧を、縦軸に電池内圧(気圧)をとり、また横軸に各蓄電池に使用した水素吸蔵合金の無電解ニッケルめっき層のリン含有率(重量%)をとって示したグラフである。

【0024】表2及び図3に示すように、リン含有率が11~14重量%の場合は、過充電後の電池内圧が4.0~6.5気圧と低い。これは、リン含有率の高い、すなわち結晶性の低いポーラスなめっき皮膜ほどガス吸収の触媒として有効に働くためと考えられる。リン含有率が14重量%を超えた場合に逆に電池内圧が高くなっているのは、リン含有率が高すぎたためにめっき皮膜が脆くなり、無電解ニッケルめっき皮膜の一部が水素吸蔵合金から剥離し、その結果酸素ガス吸収に対するめっき皮膜の触媒作用が低下したためと考えられる。

【0025】上記実施例では、本発明電極をニッケル-水素化合物アルカリ蓄電池の負極として使用する場合を例に挙げて説明したが、本発明電極は、広く金属-水素化合物アルカリ蓄電池の負極として好適に使用し得るものである。

【0026】

【発明の効果】特定量のリンを含有したニッケルめっき層が水素吸蔵合金の粒子表面に形成されているので、充放電サイクルを繰り返しても水素吸蔵合金が酸化劣化しにくく、またこのニッケルめっき層はリン含有率の高い結晶性の低いポーラスな皮膜であるので、充放電反応が阻害されにくく、過充電しても電池内圧が上昇しにくい。したがって、本発明電極を金属-水素化合物アルカリ蓄電池の負極として使用することにより、電池寿命が長く、電池内圧が上昇しにくく、しかも活性化処理を短時間で終えることができる金属-水素化合物アルカリ蓄電池を得ることが可能になる。

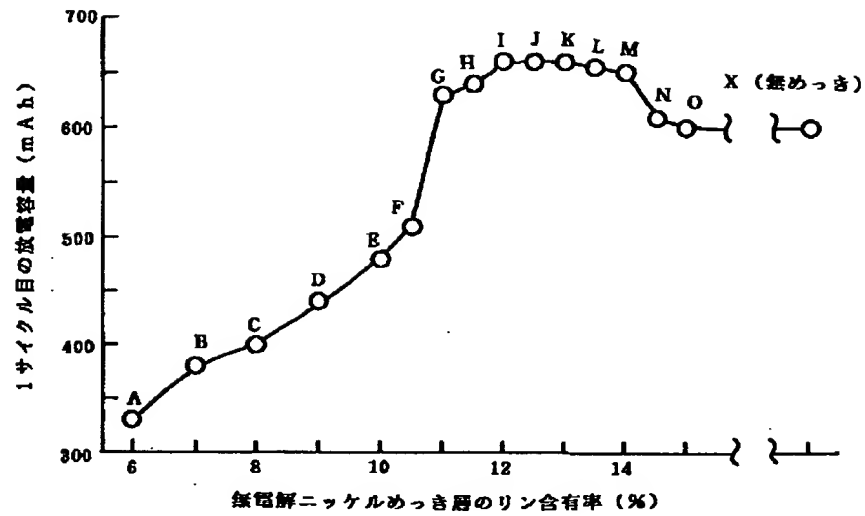
【図面の簡単な説明】

【図1】無電解ニッケルめっき層のリン含有率と電池組立直後の放電容量の関係を示すグラフである。

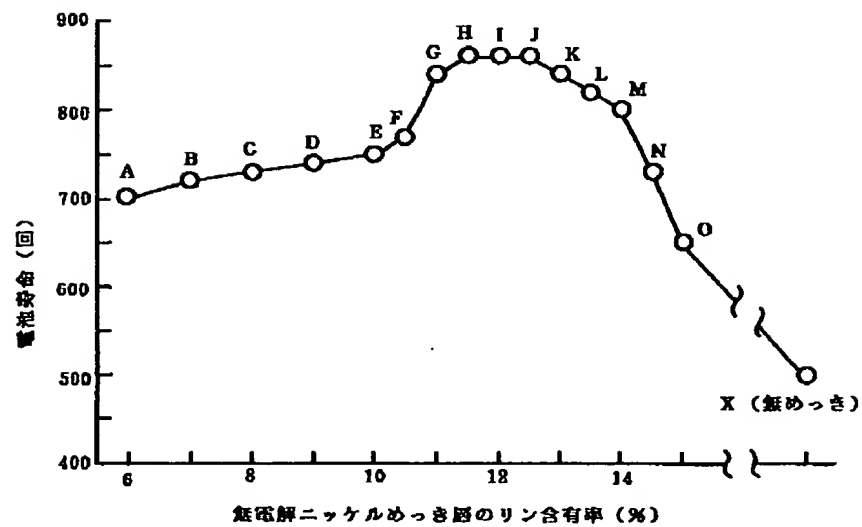
【図2】無電解ニッケルめっき層のリン含有率と電池寿命の関係を示すグラフである。

【図3】無電解ニッケルめっき層のリン含有率と過充電後の電池内圧の関係を示すグラフである。

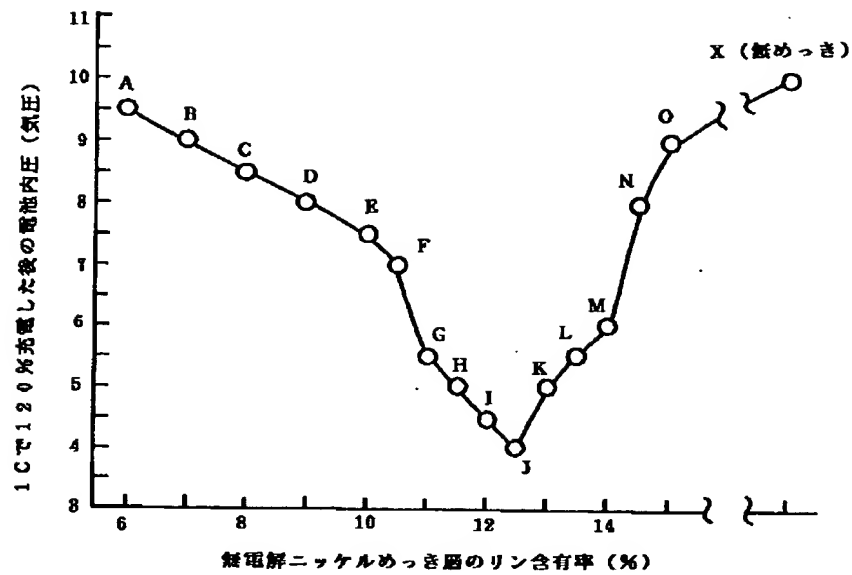
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 野上 光造  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内